

JP1167323

Title:

**PRODUCTION OF URETHANE GROUP-CONTAINING POLYISOCYANATE
AND OBTAINED PRODUCT**

Abstract:

A process for the preparation of polyisocyanates containing urethane groups and containing a maximum of 0.4% by weight of urethane group-free starting diisocyanate, by reacting aromatic diisocyanates with polyhydric alcohols having a molecular weight in the range from 62 to 250 to form urethanes and subsequently removing the unreacted, excess starting diisocyanate, the distillative removal of the excess starting diisocyanate being carried out in the presence of an aliphatic polyisocyanate containing isocyanurate groups. The polyisocyanates containing urethane groups are used as the polyisocyanate component in two-component polyurethane paints.

⑫ 公開特許公報 (A) 平1-167323

⑬ Int.Cl.

C 08 G 18/10
18/82

識別記号

NFT
NGU

庁内整理番号

7602-4J
7602-4J

⑭ 公開 平成1年(1989)7月3日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑮ 発明の名称 ウレタン基含有ポリイソシアネートの製造方法並びに得られる生成物

⑯ 特願 昭63-289061

⑰ 出願 昭63(1988)11月17日

優先権主張 ⑯ 1987年11月18日 ⑰ 西ドイツ (DE) ⑯ P 37 39 261.1

⑯ 発明者 ローツアル・カール ドイツ連邦共和国デイー5060 ベルギツシユーグラツドバツハ2、シュエツツハイデルウェグ 27

⑯ 発明者 ヨゼフ・ペダイン ドイツ連邦共和国デイー5000 ケルン 80、ハーフエルカムブ 6

⑯ 発明者 ヴォルフガング・ヴェルナー ドイツ連邦共和国デイー5060 ベルギツシユーグラツドバツハ 2、バツハシユトラーセ 1

⑯ 出願人 バイエル・アクチエン ドアツ連邦共和国レーヴアークーゼン・バイエルヴエルク
(番地なし)

⑯ 代理人 弁理士 川原田 一穂

明細書

1. 発明の名称

ウレタン基含有ポリイソシアネートの
製造方法並びに得られる生成物

2. 特許請求の範囲

1. ウレタン基含有ポリイソシアネートの重量を基準として0.4%を越えないモノマー状出発ジイソシアネートを含有するウレタン基含有ポリイソシアネートの製造方法において、

i) a) 成分b)の当量を基準として過剰量の、
ウレタン基不含の芳香族ジイソシアネート
を少なくとも1種含有するジイソシアネー
ト成分を

b) 62~250の分子量を有する多価ア
ルコールを少なくとも1種含有するポリオ
ール成分

と反応させることによってウレタン基含有反応生
成物を生成させ、

ii) 上記ウレタン基含有反応生成物の重量を基
準として約0.3~10重量%の

c) イソシアヌレート基含有脂肪族ポリイ
ソシアネート

を添加し、

iii) 工程ii) によって形成された混合物を蒸留
してモノマー状ジイソシアネートを除去し、そし
て

iv) 隨意に、溶媒不含の蒸留残渣1kg当たり約
0.5当量までのアルコールを添加してモノマー状
ジイソシアネートの量を更に低減させる、

上記ウレタン基含有ポリイソシアネートの製造
方法。

2. ウレタン基含有ポリイソシアネートの重量を基準として0.4%を越えないモノマー状出発ジイソシアネートを含有するウレタン基含有ポリイソシアネートであって、

i) a) 成分b)の当量を基準として過剰量の、
ウレタン基不含の芳香族ジイソシアネート
を少なくとも1種含有するジイソシアネー
ト成分を

b) 62~250の分子量を有する多価ア

ルコールを少なくとも1種含有するポリオール成分と反応させることによってウレタン基含有反応生成物を生成させ、

ii) 上記ウレタン基含有反応生成物の重量を基準として約0.3~10重量%の

c) イソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネート

を添加し、

iii) 工程ii) によって形成された混合物を蒸留してモノマー状ジイソシアネートを除去し、そして

iv) 隨意に、溶媒不含の蒸留残渣1kg当たり約0.5当量までのアルコールを添加してモノマー状ジイソシアネートの量を更に低減させる、

ことからなる方法によって製造される上記ウレタン基含有ポリイソシアネート。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、モノマー状出発ジイソシアネートが

少割合しか含有していないウレタン基含有ポリイソシアネートの新規な製造方法、並びにこの方法の生成物に関する。

従来の技術及び発明が解決しようとする課題

ウレタン基含有芳香族ポリイソシアネート特にジイソシアナトトルエンを基材としたものは、価値ある“ラッカー用ポリイソシアネート”である。それらは、例えば「“レーアブーフ・デア・ラケ・ウント・ベシヒツンゲン (Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen)”，ハーハッテル(H.Kittel)著、ヴェー・ア・コロムブ (W.A.Columb) 発行、ベルリン、1973、第1巻、パート2」に記載されている。それらは一般に、低分子量の多価アルコールを過剰量のジイソシアネートと反応させそして次いで過剰のジイソシアネートを蒸留又は抽出によって除去することにより製造される。

抽出の過程において、過剰のジイソシアネートは、適当な溶媒混合物を用いて注意深く除去され得る。この方法の1つの重大な欠点は、後の段階で分離し、回収そして仕上げるのが困難な抽出

剤を多量用いることが必要とされ、そのためたいていの場合工業的規模では該方法は不経済であるということである。

更に、抽出はモノマー状ジイソシアネートのみならず、低分子量のポリイソシアネートの一部をポリイソシアネート混合物から除去してしまい、そのためポリマーの性質を変えてしまう。

蒸留による過剰のジイソシアネートの除去は薄層蒸留法により非常に効率的に行われるが、モノマー不含のポリイソシアネートは非常に高い軟化点及び高い溶融粘度を有するので、該蒸留は160~180°Cの温度で行われねばならない。しかしながら、これらの温度では分解反応と重合反応とが起こる。これにより、ポリマーは分解し、薄層蒸留装置には厳しい機械的ひずみがかかる。

ウレタン基を含有する低分子量芳香族ポリイソシアネートからモノマーを分離する単純な方法がDE-PS(独国特許明細書)第214,847号が記載されており、しかしてこの方法ではウレタン基含有ポリイソシアネートは、アシル尿素構造、ア

ロファネート構造又はピウレット構造を含有する芳香族ポリイソシアネートで変性される。抽出又は蒸留による過剰のモノマー状ジイソシアネートの除去後、得られるポリイソシアネートは低粘度及び高イソシアネート含有率を有する。しかしながら、これらの生成物の1つの主要な欠点はモノマー状ジイソシアネートの高含有率であり、固体分を基準として0.6~1.95%であり得る。この高割合の遊離出発ジイソシアネートにより、作業場の衛生の観点でこれらの生成物の使用は数多くの分野において制限される。

課題を解決するための手段及び発明の効果

過剰のモノマー状出発ジイソシアネートの蒸留除去をイソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネートの存在下で行いそして必要に応じて蒸留残渣として得られた生成物を不活性溶媒の存在下で当量未満の量の一価及び/又は多価アルコールで後処理するならば、低粘度、高イソシアネート含有率及び0.4重量%を越えない好ましくは0.3重量%を越えない割合の遊離出発ジイソシアネー

トを有する、芳香族ジイソシアネート特にジイソシアナトトルエンを基材としたウレタン基含有ポリイソシアネートが得られ得る、ということを今般見出した。

〔発明の要約〕

本発明は、

- a) 成分b)を基準として過剰量の、ウレタン基不含の芳香族ジイソシアネートを少なくとも1種含有するジイソシアネート成分を
- b) 分子量範囲62～約250の多価アルコールを少なくとも1種含有するポリオール成分とウレタン生成反応で反応させ、次いで未反応の過剰の出発ジイソシアネートa)を蒸留除去することにより、モノマー状出発ジイソシアネートの含有率が多くとも0.4重量%であるウレタン基含有ポリイソシアネートの製造方法において、過剰の出発ジイソシアネートa)の蒸留除去を行う前に、
- c) イソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネート

ポリオール成分b)は、分子量範囲62～約250のいかなる多価脂肪族アルコールでもよい。かかるアルコールの例には、エチレングリコール、1,2-及び1,3-ジヒドロキシプロパン、1,2-、1,3-、2,3-及び1,4-ジヒドロキシブタン、1,6-ジヒドロキシヘキサン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ジヒドロキシペンタン、グリセロール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びかかる多価アルコールの混合物がある。成分b)は好ましくは、分子量62～約250特に90～約180を有する二価アルコールと三価アルコールとの混合物をベースとしたものである。ジオール対トリオールのモル比が約1:2ないし1:0.5である二価アルコールと三価アルコールとの混合物が特に好ましい。無論、成分b)は、三官能性よりも高い官能性のアルコール例えばベンタヒドロキシトリットを少量含み得る。

を成分a)とb)のウレタン基含有反応生成物中に成分a)とb)の未蒸留反応生成物を基準として約0.3～1.0重量%の量添合し、

そして随意に、蒸留残渣を不活性溶媒に溶解しそして生じた溶液に溶媒不含を基準として溶媒不含の蒸留残渣1kg当たり約0.5当量までのアルコールを添加して遊離出発ジイソシアネートa)の量を更に低減させかつウレタン基を生成させる、

ことを特徴とする上記方法に向けられる。

本発明はまた、この方法によって得られるウレタン基含有ポリイソシアネートに向けられる。

〔発明の詳述〕

出発物質a)は、ウレタン基不含で分子量範囲160～300のいかなる芳香族ジイソシアネートでもよい。2,4-ジイソシアナトトルエン及びこれと2,6-ジイソシアナトトルエンとの商業的混合物が、特に好ましい出発成分である。該混合物は、好ましくは混合物の総量を基準として約35重量%までの2,6-ジイソシアナトトルエンを含有する。

ウレタン基含有ポリイソシアネートは、2よりも大きいNCO/OH当量比が維持される割合で成分a)と成分b)とを反応させることにより公知のように製造される。NCO/OH当量比は、好ましくは約3:1ないし1.5:1特に約3:1ないし7:1である。反応は、一般に約60～120℃の温度範囲内で行われる。

副反応を避けるために、安定剤が反応混合物に添加され得る。適当な安定剤の例には、無機酸並びに無機及び有機の酸塩化物例えば塩化水素、臭化水素、チオニルクロライド、スルフリルクロライド、ベンゾイルクロライド、オキサリルクロライド、イソフタリルクロライド、カルバミン酸クロライド及びカルバミン酸プロマイドがある。安定剤が用いられる場合、それらは成分a)及びb)の重量を基準として約100～1000ppm好ましくは約100～500ppmの量で添加される。

成分a)とb)との反応後に得られる反応生成物は、過剰の出発ジイソシアネートa)と一緒にになったウレタン基含有ポリイソシアネートである。本発明

によれば、この混合物に、イソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネートc)が、一般に未蒸留反応生成物の重量を基準として約0.3～10重量%好ましくは約0.5～10重量%の量添加される。

特に適当なイソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネートは、約15～25重量%のイソシアネート含有率を有し、0.5重量%を越えない好ましくは0.2重量%を越えない遊離1,6-ジイソシアナトヘキサンを含有しかつ5000mPa.s/23℃より低い粘度を有する三量化1,6-ジイソシアナトヘキサンである。この種のポリイソシアネートは、好ましくはN,N,N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートあるいはこのトリイソシアネートと1個より多いイソシアヌレート環を含有するその高級同族体との混合物である。かかるポリイソシアネートの製造は、例えばEP-A(欧州特許公開公報)第10,589号(米国特許第4,324,879号に相当)に記載されている。この公報の例2に記載の生成物が特に適する。

成分c)が添加された成分a)と成分b)の反応生成物は次いで、公知のように蒸留によって遊離出発ジイソシアネートのほとんどから遊離される。出発ジイソシアネートのこの蒸留除去は好ましくは、薄層蒸留装置において約150～180℃一層好ましくは約160～180℃及び好ましくは約0.1～0.5ミリバールの圧力にて行われる。

作用

出発ジイソシアネートの実質的に完全な除去は、モノマーから遊離されたウレタン基含有ポリイソシアネートの軟化点及び溶融粘度を実質的に下げることに寄与する前記成分c)の添加により可能になる。

蒸留処理後、蒸留残渣として得られる目的生成物は一般に0.4重量%未満たいていの場合0.3重量%未満の遊離出発ジイソシアネートa)を含有する。本方法の目的生成物は普通、不活性溶媒例えばトルエン、キシレン、ブチルアセテート、エチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、メチルエチルケトン又はかかる溶媒の任意の混合物

に溶解されて約60～80重量%の溶液が生成せしめられる。これらの溶液中に存在する遊離出発ジイソシアネートa)の割合は、所望するならアルコールの添加により約0.2重量%未満に下げられ得る。この目的のために適当なアルコールには特に、低分子量の一価及び多価アルコール例えばメタノール、エタノール、異性体のプロパンノール、ブタノール、ペンタノール及びヘキサノール、並びに成分b)の例として既に上述した種類の一価多価のアルコールがある。比較的高分子量のアルコール例えばオクチルアルコール又はラウリルアルコールも無論、上記の低分子量アルコールの代わりに同じ目的のために用いられ得る。

後処理を行うことが妥当である場合には、上記の溶液にアルコールが、溶媒不含の蒸留残渣1kg当たりアルコール約0.7当量までの量添加される。このアルコールの添加後、残存量の遊離出発ジイソシアネートa)の実質的に選択的なウレタン化が一般に、室温にてあるいは溶液を約50℃まで好ましくは約40℃までの温度に温和に加熱して行

われる。

本発明により得られた生成物は、遊離出発ジイソシアネートの格別低い含有率(0.3重量%未満、好ましくは0.2重量%たいていの場合0.15重量%未満)及び高NCO含有率(約13～19重量%、好ましくは約13～18重量%)により見分けられる。

本発明による生成物は、高品質の“ラッカーポリイソシアネート”であり、二成分ポリウレタンラッカーにおける有機ポリヒドロキシル化合物に対する反応成分として特に適する。かかる二成分ポリウレタンラッカーは、特に布、皮革、プラスチック、木材、紙又は金属を被覆するために適する。

実施例

本発明を次の例によって更に説明するが、本発明をこれらの例によって限定する意図ではない。これらの例において、別段指摘がなければ部及び百分率はすべて重量による。

例 1

6.5 重量部の 2, 4-ジイソシアナトトルエンと 3.5 重量部の 2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物 128.7 g を 0.3 g のイソフタロイルクロライドで安定化し、そして 80 °C に加熱した。

83.1 g のトリメチロールプロパンと 40.3 g のジエチレングリコールとの混合物を 1 時間以内で添加した。この反応混合物をこの温度にて 3 時間にかくはんし、次いで室温まで冷却しそして 64.3 g のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート（このポリイソシアネートは、1, 6-ジイソシアナトヘキサンを基材として E P - A (欧洲特許公開公報) 第 10,589 号の例 2 に従って製造されたものであって、21.5 重量% のイソシアネート含有率を有しつつ 0.2 重量% の遊離 1, 6-ジイソシアナトヘキサンを含有する。）と混合した。生じた混合物を、薄層蒸発器で 160 °C の温度及び 0.4 ミリバールの圧力にて揮発性成分から遊離した。215 g のエチルアセテートでの希釈後、溶液の量を基準として 0.2 重量% の遊離ジイソシア

ナトルエン含有率を有する、エチルアセテート中のポリイソシアネートの 7.5 % 溶液 86.0 g が得られた。この溶液に次いで 7.5 g のメタノールを添加し、そして 30 °C にて 10 時間適度にかくはんした。

2750 mPa.s / 23 °C の粘度を有する溶液が得られた。この溶液は、12.5 % の NCO 含有率を有しつつ 0.05 % の遊離ジイソシアナトルエンを含有していた。

例 2

例 1 のようにして製造したポリイソシアネート溶液 86.0 g を、薄層蒸留に付しそしてエチルアセテートに溶解した。次いで、8.3 g のジエチレングリコールを添加し、そしてその混合物を 50 °C にて 6 時間にかくはんした。

3950 mPa.s / 23 °C の粘度及び 12.5 % の NCO 含有率を有する生成物が得られた。遊離 TDI 含有率は 0.06 % であった。

例 3

128.7 g の 2, 4-ジイソシアナトトルエンを

80 °C に加熱し、そして 83.1 g のトリメチロールプロパンと 40.3 g のジエチレングリコールとの混合物を 1 時間で添加した。この反応混合物をこの温度にて 3 時間にかくはんし、次いで例 1 に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート 64.3 g と混合した。

次いで、過剰のジイソシアナトトルエンを、薄層蒸発器で 160 °C の温度及び 0.4 ミリバールの圧力にて蒸留除去した。215 g のエチルアセテートでの希釈後、エチルアセテート中のポリイソシアネートの 7.5 % 溶液 86.0 g が得られた。この溶液は、0.22 % の遊離ジイソシアナトルエンを含有していた。6.1 g のメタノールを添加しそしてその反応混合物を 30 °C にて 12 時間にかくはんした後、0.10 % の遊離ジイソシアナトルエンを含有する溶液が得られた。この溶液の粘度は 1700 mPa.s / 23 °C であり、そのイソシアネート含有率は 13.0 % であった。

例 4

例 3 の方法と同様な方法によって製造されたポ

リイソシアネート溶液 86.0 g を、薄層蒸留に付し、エチルアセテートに溶解し、次いで 12.2 g のメタノールと 30 °C にて 12 時間反応させた。

2600 mPa.s / 23 °C の粘度及び 11.83 % のイソシアネート含有率を有する生成物が得られた。遊離 TDI 含有率は 0.05 % であった。

例 5

6.5 重量部の 2, 4-ジイソシアナトトルエンと 3.5 重量部の 2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物 128.7 g を 0.3 g のベンゾイルクロライドで安定化し、そして 90 °C に加熱した。73.7 g のトリメチロールプロパンと 50.9 g のジエチレングリコールとの混合物を 1 時間で添加した。この反応混合物をこの温度にて 2 時間にかくはんし、次いで室温まで冷却しそして例 1 に記載のイソシアヌレート基含有ポリイソシアネート 30.5 g と混合した。この混合物の揮発性成分を、薄層蒸発器で 160 °C の温度及び 0.35 ミリバールの圧力にて蒸留除去した。

203 g のエチルアセテートでの希釈後、溶液

の量を基準として0.24重量%の遊離ジイソシアナトトルエン含有率を有する、エチルアセテート中のポリイソシアネートの75%溶液810gが得られた。

この溶液を9.7gのジプロピレングリコールと24.2gのラウリルアルコールとの混合物と30にてて20時間反応させて、3500Pa.s/23℃の粘度及び11.5%のイソシアネート含有率を有する生成物が得られた。遊離TDI含有率は0.12%であった。

例6

830重量部のトリメチロールプロパン及び509重量部のジプロピレングリコールを、1287重量部の2,4-ジイソシアナトトルエンに50~60℃にて添加した。この添加中温度は80℃に上昇し、そして温度をこのレベルに5時間激しくかくはんしながら保った。この期間の終りに、得られた透明な液のイソシアネート含有率は35.8%（計算値36%）であった。この物質の1.0重量%を分け取り、そして別個に仕上げた。主要部

の上記の液に、例1のイソシアヌレート基含有ボリイソシアネート53重量部を添加した。次いで、過剰の2,4-ジイソシアナトトルエンを、予備蒸発器を備えた分子蒸発器を用いて160℃及び0.3ミリバールにて除去した。固体の透明な樹脂が得られ、そしてエチルアセテートに溶解して75%溶液にした。この溶液のイソシアネート含有率は13.5%であり、その遊離ジイソシアネート含有率は0.12%であった（溶液6a）。

例1のポリイソシアネートが添加されなかった分け取られた部分の液もまた、同じ条件下で蒸留しそしてエチルアセテートに溶解して75%溶液にした。この溶液は、13.1%のイソシアネート含有率及び0.4重量%の遊離ジイソシアネート含有率を有していた（溶液6b）。

種々のヒドロキシル化合物を上記の溶液各100gに添加し、激しく混合しそして約30℃にて24時間放置した。次いで、遊離TDI含有率を再び測定した。結果を次の表に要約する。

100gの溶液6b						
イソシアネート含有率	モノマー状TDI含有率	粘度 mPa.s/23℃	イソシアネート含有率	遊離TDI含有率	粘度 mPa.s/23℃	
+0.37g イソブタノール	13.2%	0.10%	1200	1.26%	0.32%	1600
+0.38g イソアロパノール	13.1%	0.05%	1000	1.27%	0.28%	1500
+0.335g ジプロピレン グリコール	12.8%	0.07%	1300	1.21%	0.32%	2100

本発明は次の態様を含む：

(1) ウレタン基含有ポリイソシアネートの重量を基準として0.4%を越えないモノマー状出発ジイソシアネートを含有するウレタン基含有ポリイソシアネートの製造方法において、

- ⅰ) a) 成分b)の当量を基準として過剰量の、ウレタン基不含の芳香族ジイソシアネートを少なくとも1種含有するジイソシアネート成分を
- b) 62~250の分子量を有する多価アルコールを少なくとも1種含有するポリオール成分

と反応させることによってウレタン基含有反応生成物を生成させ、

- ⅱ) 上記ウレタン基含有反応生成物の重量を基準として約0.3~1.0重量%の
- c) イソシアヌレート基含有脂肪族ボリイソシアネート

を添加し、

- ⅲ) 工程ⅱ) によって形成された混合物を蒸留

してモノマー状ジイソシアネートを除去し、そして

iv) 隨意に、溶媒不含の蒸留残渣1kg当たり約0.5当量までのアルコールを添加してモノマー状ジイソシアネートの量を更に低減させる、

上記ウレタン基含有ポリイソシアネートの製造方法。

(2) 成分a)が2, 4-ジイソシアナトトルエン又は2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物からなる、上記(1)の方法。

(3) 成分b)が約1:2ないし1:0.5のモル比の少なくとも1種の脂肪族ジオールと少なくとも1種の脂肪族トリオールとの混合物からなる、上記(1)の方法。

(4) 成分b)が約1:2ないし1:0.5のモル比の少なくとも1種の脂肪族ジオールと少なくとも1種の脂肪族トリオールとの混合物からなる、上記(2)の方法。

(5) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上

記(1)の方法。

(6) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(2)の方法。

(7) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(3)の方法。

(8) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(4)の方法。

(9) ウレタン基含有ポリイソシアネートの重量を基準として0.4%を越えないモノマー状出発ジイソシアネートを含有するウレタン基含有ポリイソシアネートであって、

i) a) 成分b)の当量を基準として過剰量の、ウレタン基不含の芳香族ジイソシアネートを少なくとも1種含有するジイソシアネート成分を

b) 62~250の分子量を有する多価アルコールを少なくとも1種含有するポリオ

ール成分

と反応させることによってウレタン基含有反応生成物を生成させ、

ii) 上記ウレタン基含有反応生成物の重量を基準として約0.3~1.0重量%の

c) イソシアヌレート基含有脂肪族ポリイソシアネート

を添加し、

iii) 工程ii)によって形成された混合物を蒸留してモノマー状ジイソシアネートを除去し、そして

iv) 隨意に、溶媒不含の蒸留残渣1kg当たり約0.5当量までのアルコールを添加してモノマー状ジイソシアネートの量を更に低減させる、

ことからなる方法によって製造される上記ウレタン基含有ポリイソシアネート。

(10) 成分a)が2, 4-ジイソシアナトトルエン又は2, 6-ジイソシアナトトルエンとの混合物からなる、上記(9)のポリイソシアネート。

(11) 成分b)が約1:2ないし1:0.5のモル比

の少なくとも1種の脂肪族ジオールと少なくとも1種の脂肪族トリオールとの混合物からなる、上記(9)のポリイソシアネート。

(12) 成分b)が約1:2ないし1:0.5のモル比の少なくとも1種の脂肪族ジオールと少なくとも1種の脂肪族トリオールとの混合物からなる、上記(10)のポリイソシアネート。

(13) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(9)のポリイソシアネート。

(14) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(10)のポリイソシアネート。

(15) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(11)のポリイソシアネート。

(16) 成分c)がN, N, N-トリス-(イソシアナトヘキシル)-イソシアヌレートからなる、上記(12)のポリイソシアネート。

本発明は説明の目的のために上記に詳述されて

いるけれども、かかる詳述は専ら該目的のために
あること、並びに特許請求の範囲によって限定さ
れ得る場合を除いて本発明の精神及び範囲から逸
脱することなく種々の態様が当業者によってなさ
れ得ること、が理解されるべきである。

代理人の氏名 川原田 一穂